

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN *Wro-3  
s/kr*

(11)Publication number : 10-302648

(43)Date of publication of application : 13.11.1998

(51)Int.Cl.

H01J 11/02  
C03C 3/083  
C03C 17/23  
C23C 14/10  
C23C 16/40  
H01J 17/16

(21)Application number : 09-112288

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 30.04.1997

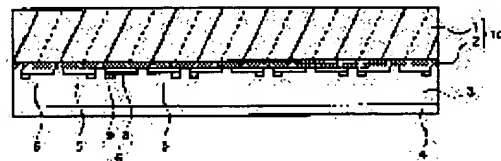
(72)Inventor : MAEDA TAKASHI  
NAKAO YASUMASA

## (54) GLASS SUBSTRATE FOR PLASMA DISPLAY

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the luminance or contrast of image display and minimize the yellowing of a substrate glass which is a problem on display by forming an insulating metal oxide film capable of preventing the dispersion of Ag ion to the substrate glass surface on the substrate glass.

SOLUTION: Two parallel display electrodes of an X-electrode 5 and a Yn electrode 6 are formed on a glass substrate 10 for plasma display in a number of pairs, each of the display electrodes 5, 6 is formed of a transparent electrode 8 and a bus electrode (metal electrode) 9, and an ac voltage is applied between these parallel electrodes to perform a surface discharge. A dielectric layer 3 and a protecting layer 4 (MgO) are provided on the display electrodes 5, 6. The glass substrate 10 is formed of a front glass substrate 1 and an insulating metal oxide film 2, and the metal oxide film 2 is formed of at least one selected from the group consisting of SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>. The yellowing of the substrate glass 1 by Ag ions generated according to surface discharge can be minimized.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim]

[Claim 1] On substrate glass, it is Ag<sup>+</sup>. Glass substrate for plasma displays which has the insulating metal oxide film which can prevent the diffusion to the substrate glass front face of ion.

[Claim 2] Composition of the aforementioned substrate glass SiO<sub>2</sub> 50 - 72 % of the weight aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 0 - 15 % of the weight R<sub>2</sub> O 6-24 % of the weight R'O 6-24 % of the weight (R expresses at least one chosen out of the group which consists of Li, Na, and K here, and R' expresses at least one chosen out of the group which consists of Mg, calcium, Sr, Ba, and Zn.) it is -- the glass substrate for plasma displays of claim 1 publication

[Claim 3] The aforementioned insulating metal oxide film is SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>. And the claim 1 which is at least one chosen from the group which consists of TiO<sub>2</sub> or the glass substrate for plasma displays given in two.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed description]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the glass substrate for plasma displays.

[0002]

[Prior art] Conventionally, as a glass substrate for plasma displays, the soda-lime silicate glass fabricated by tabular [ with a thickness of 1.5-3.5mm ] or the glass of a high strain point is used. Usually, substrate glass is fabricated by the float glass process excellent in smooth nature toward mass production method.

[0003]

[Object of the Invention] In a float glass process, since a glass front face is exposed to the hydrogen ambient atmosphere by the forming process, a microns [ several ] reduction zone generates it on a glass front face. Therefore, in the manufacturing process of a plasma display, when it was applied and calcinated through the transparent electrode on the substrate glass front face, having used silver as the electrode, this invention person etc. did the knowledge of penetrating a transparent electrode by diffusion, reaching a glass side, being returned by the reduction zone, and a complex ion generating the colloid of metal silver. It becomes failure, when substrate glass is colored yellow and the brightness and contrast of image display are improved with this silver colloid. Moreover, since the whole panel colors yellow and appears, it turns out that there is a problem demote a goods value.

[0004] The problem that the silver paste as an electrode will color substrate glass It is known for the phenomenon in which the silver electrode for differential-gear roasters prepared in the rear window glass of an automobile colors a glass substrate so that it may be indicated by real fairness the official report of No. 34341 [ six to ]. The method of putting in the reducing agent which is a metal powder into the tinction ceramic layer applied between a silver electrode and a substrate, preventing preventing that the silver under silver paste ionizes and silver diffusing the inside of a tinction ceramic layer, and preventing tinction of a glass substrate as this cure, is learned.

[0005] Such technique is not suitable for using for the glass substrate for plasma displays as which highly precise smooth nature is required.

[0006]

[The means for solving a technical problem] This invention persons studied the above-mentioned trouble, by using the substrate which formed a metallic oxide of a certain kind in the glass front face as a protective coat, found out that yellow coloring by silver colloid could be reduced remarkably, and resulted in this invention.

[0007] That is, this invention is Ag<sup>+</sup> on substrate glass. The glass substrate for plasma displays which has the insulating metal oxide film which can prevent the diffusion to the substrate glass front face of ion is offered.

[0008] It has the silver larer which comes to calcinate silver on substrate glass through an insulating metal oxide film, and the degree of yellow on the front face of a substrate is b\*. The glass substrate for plasma displays which is 15 or less is offered.

[0009] When applying and calcinating silver on a glass substrate, the degree of yellow on the front face of a substrate is b\*. The glass substrate for plasma displays which has the insulating metal oxide film which can be made or less into 15 is offered.

[0010] Composition of the aforementioned substrate glass here SiO<sub>2</sub> 50 - 72 % of the weight aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 0 - 15 % of the weight R<sub>2</sub> O 6-24 % of the weight R'O 6-24 % of the weight (R expresses at least one chosen out of the group which consists of Li, Na, and K here, and R' expresses at least one chosen out of the group which consists of Mg, calcium, Sr, Ba, and Zn.) it is -- the glass substrate for plasma displays is desirable

[0011] The aforementioned insulating metal oxide film is SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>. And the glass substrate for plasma displays which is at least one chosen from the group which consists of TiO<sub>2</sub> is desirable.

[0012]

[Gestalt of implementation of invention] Although the suitable example which shows this invention to a drawing explains below, this invention is not limited to these.

[0013] The panel of a color plasma display has the glass substrate 10 by the side of the screen shown in drawing 1, and a glass substrate by the side of the tooth back which counters this although not illustrated. On the glass substrate by the side of the screen illustrated, many two parallel display electrodes, the X electrode 5 and the Yn electrode 6, are opposite-formed. Each display electrode consists of a transparent electrode 8 and a bus electrode (metal electrode) 9. Between this parallel pole, alternating voltage is impressed and field electric discharge is performed. On a display electrode, the dielectric layer 3 and the protection layer (MgO) 4 are formed. On the other hand, although not illustrated, an address electrode is constituted in the orientation which intersects perpendicularly with a display electrode, and the fluorescent substance of the red (R) green (G) blue (B) prepared near the electrode is made to color as 1 pixel on the glass substrate by the side of the tooth back which counters this. The electrode to which the electrode used for these plasma displays makes silver, such as a silver paste, a subject is used. The glass substrate 10 of this invention shown in drawing 1 consists of a front-windshield substrate 1 and an insulating metal oxide film 2.

[0014] The glass substrate for plasma displays of this invention is not limited to the panel structure where it is explained with the above-mentioned configuration, and should just calcinate a silver paste on the front face. As shown in drawing 1, the silver paste may be formed on the substrate through the transparent electrode, and may be formed on the direct substrate. Moreover, you may be a glass substrate not only the glass substrate by the side of the screen which has the transparent electrode shown in drawing 1 but for the tooth-back plates which are not illustrated.

[0015] About the mother composition of substrate glass, by weight % display, substantially SiO<sub>2</sub> 50-72, aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 0-15, R<sub>2</sub> O 6-24 (R expresses at least one chosen out of the group which consists of Li, Na, and K here, and R' expresses at least one chosen out of the group which consists of Mg, calcium, Sr, Ba, and Zn.), 6-24, R'O it is -- things are desirable

[0016] Substrate glass with which a strain point is 550 degrees C or more, and the coefficient of thermal expansion in 0-300 degrees C becomes  $70 \times 10^{-7}$  -  $90 \times 10^{-7}$ /degree C in this composition domain is obtained. A glass substrate 550 degrees C or more is a baking process at the time of manufacturing the substrate for plasma displays, and since a strain point seldom produces irregular heat deformation and a big thermal contraction, it is desirable. Moreover, since the glass frit and coefficient of thermal expansion which are usually used as a component of a plasma display panel adjust it and it seldom produces faults, such as deformation, in case substrate glass with which the coefficient of thermal expansion in 0-300 degrees C becomes  $70 \times 10^{-7}$  -  $90 \times 10^{-7}$ /degree C manufactures a plasma display panel, it is desirable.

[0017] The front-windshield substrate 1 is usually fabricated by the float glass process in reducing atmosphere. The insulating metal oxide film 2 prepared on the front-windshield substrate 1 It sets to the glass substrate for plasma displays 10 of this invention, and is Ag<sup>+</sup>. It is for preventing spreading ion to front-windshield substrate 1 front face. For example, since the insulating metal oxide film 2 is between the front-windshield substrates 1 when a silver paste is applied as a silver electrode and calcinated at 580 degrees C Ag<sup>+</sup> Since the diffusion to the front-windshield substrate of ion is restricted, it can prevent that metal silver AgO generates on a glass front face, and serves as colloid, and a glass substrate colors yellow.

[0018] Ag<sup>+</sup> The color tone change at the time of the grade which can prevent the diffusion to front-windshield substrate 1 front face of ion applying silver to the front face of the insulating metal oxide film 2, and calcinating at 580 degrees C for 1 hour is degree b[ of yellow ] \*. It can be specified that it is 15 or less.

[0019] As a metal oxide film, they are SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, aluminum<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, and TiO<sub>2</sub>. A grade may be illustrated, and even if these are independent, they may be mixture. Although especially a thickness is not limited, the diffusion prevention effect to the substrate of a complex ion increases so that it is thick. The glass substrate 10 by the side of the screen for plasma displays has desirable sake 10\*\*-100micrometer and also 100 - 2000\*\* grade that transparency is demanded.

[0020] The manufacture technique of the glass substrate for plasma displays 10 of this invention forms the insulating metal oxide film 2 in well-known technique, such as a sputtering technique, CVD, the dipping method, and a vacuum deposition, on the front-windshield substrate 1 manufactured by the float glass process etc. The insulating metal oxide film 2 may be directly formed on the front face of the front-windshield substrate 1, and may be formed through other layers or layers as occasion demands. The silver which exists through other layer or layers, such as a direct or dielectric layer, on this insulating metal oxide film 2 as a glass substrate for plasma displays 10 is Ag<sup>+</sup>. What is necessary is just to exist between a silver larer and the front-windshield substrate 1 so that it can prevent being spread to front-windshield substrate 1 front face as ion.

[0021] For example, it is immersed into the solution which diluted hydroxylation silicon, hydroxylation silicon, the aluminum hydroxide, or the titanium chloride to the solvent which makes alcohol a subject for the front-windshield substrate 1, after pulling up, it calcinates, and a silicon oxide layer, the mixed layer of silicon oxide and an aluminum oxide, or a titanium oxide layer is formed. Or a silicon dioxide is made into the source of vacuum evaporation by the pressure of 1x10 to 5 or less torrs, electron beam evaporation is performed, and a silicon oxide layer is formed.

[0022] Although not limited, after especially formation of the silver larer which is the bus electrode 9 applies to a predetermined configuration the silver paste of composition, such as vehicle [ which mixed oil and the resin ] 27, - 15wt%, and dries this, it forms the bus electrode 9 on a transparent electrode 8 by calcinating at predetermined temperature, for example, 500-600 degrees C, end of silver dust 70-80wt% frit (low melting point lead glass) 3, - 5wt%. A transparent electrode 8 is usually ITO and SnO<sub>2</sub>. It is formed in the thickness 400 - 5000\*\* of a spatter, CVD, a vacuum deposition method, the pie \*\*\*\*\* method, a sol gel process, etc.

[0023]

[Example] Although an example explains this invention below, this invention is not limited to these examples. It is SiO<sub>2</sub> by CVD, the spatter, and the dipping method to the soda-lime silicate glass and the glass-substrate front face for PDP which were fabricated by the float glass process. The layer was formed. Then, the silver paste (the NORITAKE make, NP4002) was printed through the transparent electrode which consists of ITO of 2000\*\* \*\* formed by the spatter on the layer on the front face of glass, and it calcinated at 580 degrees C for 1 hour. It measured by the colorimeter of marketing of the color tone on the front face of glass observed from the opposite side of a printing side. SiO<sub>2</sub> by the dipping method After the layer pulled up substrate glass at immersing and the fixed speed in the silicon alkoxide aqueous solution, it was formed by calcinating at 400 degrees C. The result was shown in Table 1.

[0024] The color tone on the front face of a substrate by the thickness and colloid of composition of a glass substrate, the formation technique of a protective coat, and a protective coat is shown in the examples 1-5 of Table 1. The mother glass composition in Table 1 is as being shown in Table 2. The color tone on the front face of a substrate is L\* a\* b\* by illuminant C. It expresses with the color coordinate system. Examples 6 and 7 of Table 1 are examples of a comparison, and show the result which performed measurement same [ without attaching any layers to a glass substrate ]. b\* which silver colloid coloring is suppressed in the examples 1-5 of this invention, and expresses the degree of yellow by this as compared with the examples 6 and 7 of a comparison It turns out that it is small.

[0025]

[Table 1]

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 6	比較例 7
基 板 種	A	B	B	A	B	A	B
膜 形 成 法	CVD法	CVD法	スパッター法	スパッター法	DIP法	—	—
膜 組 成	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	2SiO <sub>2</sub> ・ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	—	—
膜厚 (Å)	1000	1600	400	200	1000	—	—
a *	-2.8	-1.3	-0.6	-1.4	-4.3	-5.8	-3.4
b *	7.7	1.1	1.0	4.5	13.2	25.0	17.0
L *	80.3	79.8	79.2	78.2	78.0	77.5	77.9

[0026]

表 2

基板ガラス組成	A	B
(wt %)		
SiO <sub>2</sub>	58	71.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	1.8
CaO	5	8.7
MgO	2	4.2
SrO	7	
BaO	7.5	
ZrO <sub>2</sub>	3	
Na <sub>2</sub> O	4	13
K <sub>2</sub> O	6.5	0.7

[0027]

[Effect of the invention] According to this invention, the high brightness and high contrast of a pixel display can be taken, and the glass substrate for plasma displays with little yellow which is on a display and poses a problem is obtained.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 302648

(43) 公開日 平成 10 年 (1998) 11 月 13 日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01J 11/02			H01J 11/02	B
C03C 3/083			C03C 3/083	
17/23			17/23	
C23C 14/10			C23C 14/10	
16/40			16/40	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平 9 - 112288	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号
(22) 出願日	平成 9 年 (1997) 4 月 30 日	(72) 発明者	前田 敬 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150 番 地旭硝子株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	中尾 泰昌 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150 番 地旭硝子株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 渡辺 望稔 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 プラズマディスプレイ用ガラス基板

(57) 【要約】

【課題】 画像表示の輝度やコントラストが高く取れ、表示上で問題となる着色が少ないプラズマディスプレイ用ガラス基板を得る。

【解決手段】 基板ガラス上に、 $Ag^+$  イオンの基板ガラス表面への拡散を阻止しうる絶縁性の金属酸化膜を有するプラズマディスプレイ用ガラス基板。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】基板ガラス上に、 $Ag^+$  イオンの基板ガラス表面への拡散を阻止しうる絶縁性の金属酸化膜を有するプラズマディスプレイ用ガラス基板。

【請求項 2】前記基板ガラスの組成が、

$SiO_2$  50～72 重量%  
 $Al_2O_3$  0～15 重量%  
 $R_2O$  6～24 重量%  
 $R'O$  6～24 重量%

(ここで R は、Li, Na および K からなる群から選ばれる少なくとも 1 つを表わし、R' は Mg, Ca, Sr, Ba および Zn からなる群から選ばれる少なくとも 1 つを表わす。)である請求項 1 記載のプラズマディスプレイ用ガラス基板。

【請求項 3】前記絶縁性の金属酸化膜が、 $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , および  $TiO_2$  からなる群から選択される少なくとも 1 つである請求項 1 または 2 記載のプラズマディスプレイ用ガラス基板。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイ用のガラス基板に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プラズマディスプレイ用のガラス基板としては、1.5～3.5mm の厚さの板状に成形されたソーダライムシリケートガラス、もしくは、より高歪点のガラスが用いられている。通常は、大量生産に向き、平滑性に優れたフロート法によって基板ガラスは成形される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】フロート法では、ガラス表面は成形過程で水素雰囲気中にさらされるため、ガラス表面に数ミクロンの還元層が生成する。そのため、プラズマディスプレイの製造工程において、基板ガラス表面に透明電極を介して銀を電極として塗布、焼成すると、銀イオンが透明電極を拡散して透過してガラス面に至り還元層によって還元され、金属銀のコロイドを生成することを本発明者等は知見した。この銀コロイドによって、基板ガラスは黄色く着色し、画像表示の輝度やコントラストを向上する上で障害となる。また、パネル全体が黄色く着色して見えるため、商品価値を下げるという問題があることがわかった。

【0004】電極としての銀ペーストが基板ガラスを着色してしまうという問題は、実公平 6-34341 号公報に記載されるように、自動車のリヤウインドガラスに設けられるデフロスター用の銀電極がガラス基板を着色する現象では知られており、この対策として銀電極と基板との間に塗布される着色セラミック層中に金属粉である還元剤を入れ、銀ペースト中の銀がイオン化することを防止して銀が着色セラミック層中を拡散することを防

いでガラス基板の着色を防止する方法が知られている。

【0005】このような方法は高精度の平滑性が要求されるプラズマディスプレイ用ガラス基板に用いるのは適切でない。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題点を研究し、ガラス表面にある種の金属酸化物を保護膜として形成した基板を用いることにより、銀のコロイドによる黄発色を著しく低減できることを見出し本発明に至った。

【0007】すなわち本発明は、基板ガラス上に、 $Ag^+$  イオンの基板ガラス表面への拡散を阻止しうる絶縁性の金属酸化膜を有するプラズマディスプレイ用ガラス基板を提供する。

【0008】基板ガラス上に、絶縁性の金属酸化膜を介して銀を焼成してなる銀層を有し、基板表面の黄色度が  $b'$  で 15 以下であるプラズマディスプレイ用ガラス基板を提供する。

【0009】ガラス基板上に銀を塗布し焼成する場合に、基板表面の黄色度が  $b'$  で 15 以下とすることができ絶縁性の金属酸化膜を有するプラズマディスプレイ用ガラス基板を提供する。

【0010】ここで前記基板ガラスの組成が、

$SiO_2$  50～72 重量%  
 $Al_2O_3$  0～15 重量%  
 $R_2O$  6～24 重量%  
 $R'O$  6～24 重量%

(ここで R は、Li, Na および K からなる群から選ばれる少なくとも 1 つを表わし、R' は Mg, Ca, Sr, Ba および Zn からなる群から選ばれる少なくとも 1 つを表わす。)であるプラズマディスプレイ用ガラス基板が好ましい。

【0011】前記絶縁性の金属酸化膜が、 $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , および  $TiO_2$  からなる群から選択される少なくとも 1 つであるプラズマディスプレイ用ガラス基板が好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明を図面に示す好適実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0013】カラープラズマディスプレイのパネルは、図 1 に示される表示面側のガラス基板 10 と、図示していないが、これに対向する背面側のガラス基板とがある。図示される表示面側のガラス基板上には X 電極 5、Yn 電極 6 の 2 本の平行する表示電極が多数対形成されている。各表示電極は透明電極 8 とバス電極 (金属電極) 9 から構成されている。この平行電極間に交流電圧を印加して面放電を行う。表示電極の上には誘電体層 3 と保護層 (MgO) 4 が設けられる。一方図示していないが、これに対向する背面側のガラス基板上には表示電



極と直交する方向にアドレス電極を構成し、電極近傍に設けられた赤(R) 緑(G) 青(B) の蛍光体を一画素として発色させる。これらのプラズマディスプレイに用いられる電極は銀ペースト等の銀を主体とする電極が用いられる。図1に示される本発明のガラス基板10は、前面ガラス基板1と絶縁性の金属酸化膜2とで構成されている。

【0014】本発明のプラズマディスプレイ用ガラス基板は、上記の構成で説明されるパネル構造に限定されるものではなく、銀ペーストをその表面で焼成するものであれば良い。銀ペーストは図1に示すように、透明電極を介して基板上に形成されていてもよく、また、直接基板上に形成されていても良い。また図1に示される透明電極を有する表示面側のガラス基板のみならず、図示されない背面板用のガラス基板であってもよい。

【0015】基板ガラスの母組成については、重量％表示で実質的にSiO<sub>2</sub> 50~72、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~15、R<sub>2</sub>O 6~24、R'<sub>2</sub>O 6~24、(ここでRは、Li、NaおよびKからなる群から選ばれる少なくとも1つを表わし、R'はMg、Ca、Sr、BaおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1つを表わす。)であることが好ましい。

【0016】この組成範囲で、歪点が550℃以上であり、0~300℃での熱膨張係数が70×10<sup>-7</sup>~90×10<sup>-7</sup>/℃となるような基板ガラスが得られる。歪点が550℃以上のガラス基板は、プラズマディスプレイ用基板を製造する際の焼成工程で、不規則な熱変形や大きな熱収縮を生じにくいため好ましい。また、0~300℃での熱膨張係数が70×10<sup>-7</sup>~90×10<sup>-7</sup>/℃となるような基板ガラスは、プラズマディスプレイパネルの部材として通常用いられるガラスフリットと熱膨張係数が整合しているため、プラズマディスプレイパネルを製造する際に変形などの不具合を生じにくいので好ましい。

【0017】前面ガラス基板1は通常フロート法で還元雰囲気中で成形される。前面ガラス基板1上に設けられる絶縁性の金属酸化膜2は、本発明のプラズマディスプレイ用ガラス基板10において、Ag<sup>+</sup>イオンが前面ガラス基板1表面へ拡散されるのを防ぐためのもので、例えば銀ペーストを銀電極として塗布し、580℃で焼成した場合に前面ガラス基板1との間に絶縁性の金属酸化膜2があるので、Ag<sup>+</sup>イオンの前面ガラス基板への拡散が制限されるため、金属銀Ag<sub>2</sub>Oがガラス表面に生成し、コロイドとなりガラス基板が黄色く発色するのを防止することができる。

【0018】Ag<sup>+</sup>イオンの前面ガラス基板1表面への拡散を阻止しうる程度は、例えば、絶縁性の金属酸化膜2の表面に銀を塗布し、580℃で1時間焼成した場合の色調変化が黄色度b<sup>\*</sup>で15以下であるとして規定されることができる。

【0019】金属酸化膜としては、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等が例示され、これらは単独でも混合物であってもよい。膜厚は特に限定されないが、厚いほど銀イオンの基板への拡散防止効果が高まる。プラズマディスプレイ用の表示面側のガラス基板10は透明性を要求されるため10Å~100μmさらには100~2000Å程度が好ましい。

【0020】本発明のプラズマディスプレイ用ガラス基板10の製造方法は、フロート法等で製造された前面ガラス基板1上に、例えば、スパッタ法、CVD法、ディップ法、蒸着法等の公知の方法で絶縁性の金属酸化膜2を形成する。絶縁性の金属酸化膜2は前面ガラス基板1の表面上に直接形成してもよいし、必要により他の膜又は層を介して形成してもよい。プラズマディスプレイ用ガラス基板10としてこの絶縁性の金属酸化膜2上に直接又は誘電体層等の他の膜又は層を介して存在する銀がAg<sup>+</sup>イオンとして前面ガラス基板1表面へ拡散されるのが防げるよう銀層と前面ガラス基板1との間に存在すればよい。

【0021】例えば前面ガラス基板1をアルコールを主体とする溶剤に水酸化シリコン、水酸化シリコンと水酸化アルミニウム又は塩化チタンを希釈した溶液中に浸漬し、引き上げた後焼成して酸化ケイ素膜、酸化ケイ素と酸化アルミニウムとの混合膜または酸化チタン膜を形成する。又は、1×10<sup>-1</sup>torr以下の圧力で二酸化ケイ素を蒸着源とし電子ビーム蒸着を行ない酸化ケイ素膜を形成する。

【0022】バス電極9である銀層の形成は、特に限定されないが、銀粉末70~80wt%フリット(低融点鉛ガラス)3~5wt%、オイルと樹脂を混合したビークル27~15wt%等の組成の銀ペーストを所定の形状に塗布し、これを乾燥した後、所定温度、例えば500~600℃で焼成することで透明電極8上にバス電極9を形成する。透明電極8は通常ITOやSnO<sub>2</sub>でスパッタ法、CVD法、真空蒸着法、パイロゾル法、ソルゲル法などにより厚さ400~5000Åに形成される。

【0023】

【実施例】以下に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。フロート法で成形されたソーダライムシリケートガラスおよびPDP用ガラス基板表面にCVD法、スパッタ法およびディップ法によってSiO<sub>2</sub>膜を形成した。その後、ガラス表面の膜の上にスパッタ法で形成した2000Å厚のITOからなる透明電極を介して銀ペースト(ノリタケ社製、NP4002)を印刷し、580℃で1時間焼成した。印刷面の反対面から観察したガラス表面の色調を市販の測色計によって測定した。ディップ法によるSiO<sub>2</sub>膜はシリコンアルコキサイド水溶液に基板ガラスを浸漬、一定の速度で引き上げた後、400℃で焼成

することにより形成した。結果を表 1 に示した。

【0024】表 1 の実施例 1 ～ 5 には、ガラス基板の組成、保護膜の形成方法、保護膜の厚みおよびコロイドによる基板表面の色調を示す。表 1 中の母ガラス組成は、表 2 に示す通りである。基板表面の色調は、C 光源による  $L^*$   $a^*$   $b^*$  表色系で表している。表 1 の例 6 および 7 は比較例であり、ガラス基板に何も膜を付けずに同様

の測定を行った結果を示している。これにより、本発明の実施例 1 ～ 5 では銀コロイド発色が抑えられ、比較例 6 および 7 に比較して黄色度を表す  $b^*$  が小さくなっていることがわかる。

【0025】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 6	比較例 7
基 板 種	A	B	B	A	B	A	B
膜 形 成 法	CVD 法	CVD 法	スパッター法	スパッター法	DIP 法	—	—
膜 組 成	$SiO_2$	$SiO_2$	$SiO_2$	$2SiO_2 \cdot ZrO_2$	$SiO_2$	—	—
膜厚 (Å)	1000	1600	400	200	1000	—	—
$a^*$	-2.8	-1.3	-0.6	-1.4	-4.3	-5.8	-3.4
$b^*$	7.7	1.1	1.0	4.5	13.2	25.0	17.0
$L^*$	80.3	79.8	79.2	78.2	78.0	77.5	77.9

【0026】

表 2

基板ガラス組成	A	B
(wt %)		
$SiO_2$	58	71.2
$Al_2O_3$	7	1.8
CaO	5	8.7
MgO	2	4.2
SrO	7	
BaO	7.5	
$ZrO_2$	3	
$Na_2O$	4	13
$K_2O$	6.5	0.7

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、画素表示の輝度やコントラストが高く、表示上で問題となる黄色の少ないプラズマディスプレイ用ガラス基板が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明のプラズマディスプレイ用ガラス基板の断面図である。

【符号の説明】

1 前面ガラス基板

2 絶縁性の金属酸化膜

3 誘電体層

4 保護層

5 X 電極

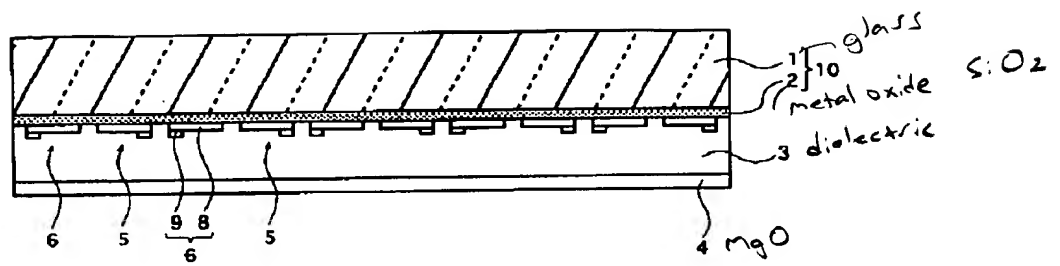
6 Yn 電極

8 透明電極

9 バス電極（金属電極）

10 プラズマディスプレイ用ガラス基板

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
H01J 17/16

識別記号 庁内整理番号

F I  
H01J 17/16

技術表示箇所